

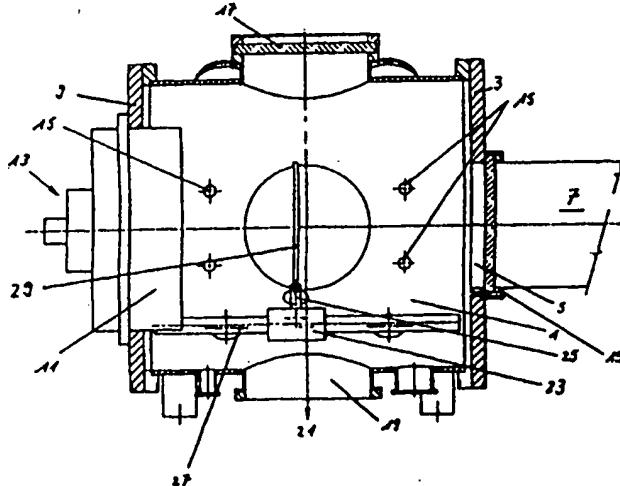
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C23C 16/50, 14/22, 16/44, 14/50, B05D 7/24</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/28587</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>19. September 1996 (19.09.96)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/CH96/00094</b>		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>13. März 1996 (13.03.96)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>725/95-9 14. März 1995 (14.03.95) CH</b>			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS- UND FORSCHUNGSANSTALT EMPA (CH/CH); Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf (CH).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): MOSER, Eva, Maria [CH/CH]; Kurvenstrasse 14, CH-8600 Dübendorf (CH). MÜLLER, Claus [DE/CH]; Chemin de la Plage 6A, CH-2072 St. Blaise (CH).			
(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDECKER WERNER AG; Siedlstrasse 95, CH-8035 Zürich (CH).			
(54) Titel: PLASMA CHAMBER			
(54) Bezeichnung: PLASMAKAMMER			
			
(57) Abstract			
Proposed is a installation for carrying out plasma processes, the installation having devices (7, 13) for carrying out at least two different types of plasma process for treating the surface of a substrate.			
(57) Zusammenfassung			
Eine Vorrichtung zum Durchführen von Plasmaprozessen weist Einrichtungen (7, 13) für die Durchführung mindestens zweier unterschiedlicher Plasmaprozessarten für die Oberflächenbehandlung eines Substrates auf.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentral Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonien	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

- 1 -

### Plasmakammer

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Durchführen von Plasma-Prozessen und insbesondere eine Niederdruckplasmakammer sowie ein Verfahren für die Beurteilung der optimalen Prozesswahl bei einem Niederdruckplasma-Prozess sowie Verfahren zum Beschichten von starren, quasi starren und flexiblen Substraten wie Metallen, Glas, Textilien und polymeren Materialien. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Versuchsanordnung, geeignet für PA-PVD- (plasma-aktiviertes PVD) wie auch für PE-CVD- (plasma-enhanced CVD) Verfahren, wie insbesondere für Niederdruckentladungen und für kontinuierlichen sowie gepulsten Betrieb geeignet.

Niederdruckentladungen, im gepulsten wie auch im kontinuierlichen Betrieb geeignet, ferner auch Tiegel- und Lichtbogenverdampfungen, Ionenplattieren, Laserablationen, Funkenerzeugungen sowie das Arbeiten mit Elektronen und Ionenstrahlkanonen bei der Oberflächenbehandlung von Substraten, wie das Beschichten, Reinigen, Aetzen, usw. gewinnen zunehmend an Bedeutung. Spezielle Niederdruckentladungen spielen bei der Anwendung der Plasmatechnik bei der Applikation von funktionalen Schichten, wie insbesondere bei der sogenannten Plasmapolymerisation, eine zunehmend bedeutende Rolle.

Einer der Vorteile von Niederdruckentladungen besteht in der Möglichkeit einer sogenannten "kalten" Prozessführung, was insbesondere bei der Plasmapolymerisation von grundlegender Bedeutung ist. Die Entscheidung der Prozesswahl, ob beispielsweise eine Gleichstromentladung, eine Tieffrequenzentladung, eine Hochfrequenzentladung, eine Mikrowellenentla-

dung, etc. verwendet werden soll, wird von den Prozessanforderungen, wie Homogenität und Reinheit der Entladung, Schichteigenschaften als Funktion der Abscheiderate, geforderter Hochskalierungsgrad etc. und von der Investitionsbereitschaft bestimmt. Fundierte Untersuchungen, welche zur optimalen Wahl bei den verschiedenen Entladungsarten führen, fehlen jedoch hinsichtlich der funktionalen Beschichtungen, wie insbesondere der Plasmapolymerisation bis anhin.

Die verschiedenen Niederdruckplasmatechniken werden beispielsweise im Referat "Niederdruckplasmatechnik: von Gleichstrom über Puls bis Mikrowelle" des Autoren G. Böhm et al., Referat zur Plasmatec '93 in Duisburg vergleichend beschrieben. Insbesondere bei den seit geraumer Zeit amorphen diamantartigen Kohlenstoffbeschichtungen sind zahlreiche, unter anderem grundlegende Arbeiten mit Hochfrequenzentladungen und Mikrowellenentladungen bekannt. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auf den Artikel "The properties of a-C:H films deposited by plasma decomposition of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>", der Autoren J.W. Zou et al, Journal of Appl. Phys. 67 (1) 1989, sowie auf "Deposition and properties of diamond like carbon films, produced in microwave and radio frequency-plasma", A. Raveh, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu and M.R. Wertheimer, J. Vac. Sci. Technol. A 10(4), 1992, 1723.

In den letzten Jahren hat ebenfalls das Interesse an plasmapolymerisierten Schichten stark zugenommen. Auch hier liegen eine Anzahl Arbeiten über Abscheidungsprozesse mit den erwähnten Entladungsarten vor. Verwiesen sei auf die folgenden Literaturzitate: BMFT-Verbundprojekt "Plasmapolymerisation", VDI-Technologiezentrum "Physikalische Technologien", Düsseldorf 1993; J.T. Felts and A.D. Grubb, J. Vac. Sci. Technol A 10(4), 1675 (1992); J.T. Felts United States Patent, Patent Number: 4,888,199; Date of Patent: Dec. 19, 1989.

Im Gegensatz zu Ländern wie Deutschland, USA und Japan sind bis jetzt in der Schweiz kaum Arbeiten auf dem Gebiet der Plasmapolymerisation in Angriff genommen worden. Zudem bestehen zur Zeit keine Arbeiten, die die momentan aktuellen hochskalierbaren Entladungsarten direkt vergleichen.

Das Problem besteht deshalb in der Erarbeitung von grundlegenden Erkenntnissen über die jeweilige Entladungsart, wie insbesondere die Beurteilung der jeweiligen Vor- und Nachteile. Anhand der Qualität von Schichten und der Plasmadiagnostik sollen Entscheidungskriterien für Endanwender erarbeitet werden, welche die gewählten Prozessverfahren entsprechend hochskalieren können.

In der Vergangenheit wurde jede dieser Entladungsformen zur Oberflächenmodifizierung oder zur Beschichtung von beliebigen Materialien eingesetzt und für vereinzelte Anwendungen hochskaliert. Welches Prozessverfahren für die jeweilige Problemstellung am geeignetsten war, konnte jedoch nicht abschliessend tiefgehend geklärt werden.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht deshalb im Schaffen der Möglichkeit auf relativ einfache Art und Weise schlüssig abklären zu können, für welche Oberflächenbearbeitungsart, wie insbesondere Oberflächenbeschichtung bzw. dem Beschichten mit funktionalen Schichten, welche Prozessführung bzw. welcher Niederdruckplasmaprozess als weitgehendst geeignetstes Verfahren zu beurteilen ist.

Da sich die Plasmapolymerisation insbesondere eignet für die Beschichtung von polymeren Materialien besteht eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, die optimale Prozessführung für die Oberflächenbehandlung oder -beschichtung

polymerer Materialien mit funktionalen Schichten zu bestimmen.

Speziell besteht eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, die optimale Prozessführung bei der Herstellung von dünnen Diffusionssperrschichten auf starren, quasi starren und flexiblen Substraten, wie Metalle, Keramik, Glas, Textilien oder Polymerfolien, -lamellen, -filme und dgl. zu bestimmen bzw. festzulegen.

Erfnungsgemäss werden die gestellten Aufgaben mittels einer Vorrichtung zum Durchführen von Plasmaprozessen gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 1 bzw. mittels einer Niederdruckplasmakammer gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 2 gelöst.

Vorgeschlagen wird eine Vorrichtung zum Durchführen von Plasmaprozessen, welche durch Einrichtungen gekennzeichnet ist für die Durchführung mindestens zweier oder mehrerer unterschiedlicher Plasmaprozessarten für die Behandlung von Oberflächen eines Substrates. Im speziellen wird eine Niederdruckplasmakammer für den gepulsten oder kontinuierlichen Betrieb vorgeschlagen, welche mindestens zwei Prozesseinrichtungen aufweist, ausgewählt aus der nachfolgenden Liste:

- Mikrowellenentladung,
- Gleichstromentladung,
- Hochfrequenzentladung,
- Tieffrequenzentladung,
- Gleichstrom- und/oder Hochfrequenzmagnetronzerstäubung,
- Elektronenstrahlkanone,
- Ionenstrahlkanone,
- Tiegelverdampfer und/oder
- Lichtbogenverdampfer.

- 5 -

Weitere bevorzugte Ausführungsvarianten der erfindungsgemässen Niederdruckplasmakammer sind in den abhängigen Ansprüchen 2 - 9 charakterisiert.

Die Entladungsgeometrie eines Reaktors bestimmt in der Regel neben dem Gasdruck und der Gasart die Elektronentemperatur sowie die elektrische Feldstärke, unabhängig von der zugeführten Leistung. Als Folge davon hängen die Eigenschaften der abzuscheidenden Schichten auf dem Substrat von der Geometrie eines Plasmareaktors ab. Die Kombination der verschiedenen Entladungsarten, wie oben vorgeschlagen, an ein und demselben Reaktor ermöglicht es deshalb, diesen entscheidenden Parameter zu eliminieren.

Der erfindungsgemäss vorgeschlagene Typ einer Plasmakammer ist derart konzipiert, dass die verschiedenen Entladungsarten bei reproduzierbaren, definierten Bedingungen direkt verglichen werden können. Das Ziel beispielsweise bei der Applikation von funktionalen Schichten liegt darin, die Funktion der Prozessverfahren zu erforschen und zu entwickeln. Es werden insbesondere die gegenwärtig am vielversprechendsten Techniken, wie Mikrowellenentladungen, Gleichstromentladungen, Hochfrequenzentladungen und Gleichstrom- und Hochfrequenzmagnetronzerstäubungen in dem erfindungsgemäss beschriebenen Niederdruckplasmareaktor untersucht, wobei die oben erwähnte Mikrowellenquelle ebenfalls zu einer ECR-Quelle (Elektron Zyklotron Resonanz) ausgebaut werden kann.

Das Konzept einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Plasmakammer liegt in den folgenden Eigenschaften:

- Möglichst hohe Symmetrie,
- sehr gutes Anfangsvakuum von besser als  $10^{-6}$  mbar,
- senkrechtstehende Substrathalterung, welche unter

Beibehaltung der Vakuumbedingungen von einer Plasmaquelle zur anderen bewegt wird und gegebenenfalls gedreht werden kann.

- Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass während dem Plasmaprozess gebildetes Pulver auf den Boden der Kammer fällt und nicht in der sich bildenden Schicht eingelagert wird.
- Seitlich: Gleichstrom/Hochfrequenz mit und ohne Magnetfeldunterstützung (Permanentmagnet), und
- seitlich: Mikrowellensystem mit und ohne Magnetfeldunterstützung (Elektro- oder Permanentmagnet-Elektron Zyklotron Resonanz (ECR)).

Die erfindungsgemäss vorgeschlagene Niederdruckplasmakammer eignet sich insbesondere zum Beurteilen von mittels Plasmapolymerisation auf einem Substrat aufgetragenen Schichten, wie beispielsweise dem Beschichten von den neuerdings zur Verwendung gelangenden PET-Behältern. Bekanntlich ist ja bei den PET-Flaschen die Permeabilität von Gasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und Aromastoffe) zu hoch, weshalb deren Lagerfähigkeit beschränkt ist. Geeignete Barrièreschichten sollen diesen Gasaustausch behindern bzw. reduzieren. Als Beispiele seien erwähnt sogenannte plasmapolymerisierte amorphe Kohlenwasserstoffsichten, welche dadurch erhalten werden, dass in eine Plasmakammer, z. Beispiel Acetylengas als Reaktivgas eingeführt wird. Zu erwähnen seien aber auch amorphe anorganische Metalloxidschichten (z. B. Siliziumoxidschichten), welche wiederum mittels Plasmapolymerisation erhalten werden können.

Mittels der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Niederdruckplasmakammer ist es möglich, Aussagen über Entladungscharakte-

ristiken, Schichteigenschaften und Abscheiderate zu erhalten, um eine optimale Prozessführung definieren zu können.

Aufgrund mittels der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Niederdruckplasmakammer durchgeföhrter Versuchsreihen ergibt sich eine vorzugsweise geeignete Prozessführung für die Herstellung von sehr dünnen Schichten von vorzugsweise planen Flächen gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 13. Vorgeschlagen wird die Herstellung von qualitativ hochwertigen Kohlenwasserstoffschichten mittels eines DC-Magnetrons unter Verwendung einer Edelgasatmosphäre und dem Sputtern von Kohlenstoffteilchen von einem Kohlenstofftarget. Damit können auf möglichst planen Flächen sehr dünne Schichten von beispielsweise 20 nm erhalten werden. Der Vorteil dieser Schichten liegt darin, dass sie aus definierten, einfachen Kohlenwasserstoffteilchen aufgebaut werden, und somit ein kleines Risiko für unerwünschte Wechselwirkungen mit dem beschichteten Substrat sowie dem kontaktierten Medium (Migration von organischen Verbindungen) besteht. Mittels des erfindungsgemäss vorgeschlagenen Verfahrens ist es insbesondere möglich auf starren oder quasi starren Substraten, wie Metallen, Keramik und dgl. die erwähnt sehr dünnen Schichten aufzutragen, wobei selbstverständlich auch flexible oder quasi flexible Substrate beschichtbar sind, wie beispielsweise Medikamente, Kosmetika, Tabak, oder generell Substrate in der Medizinaltechnik.

Aufgrund der Eignung der Plasmapolymerisation für die Beschichtung von polymeren Materialien oder genereller von flexiblen Substraten und aufgrund der Möglichkeit der Festlegung optimaler Prozessführungen mittels der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Niederdruckplasmakammer wird entsprechend ein Verfahren zum Beschichten von polymeren Materialien mit funktionalen Schichten gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 15 vorgeschlagen. Insbesondere vorgeschlagen wird die optimale Pro-

zessführung bei der Herstellung von dünnen Diffusionssperrschichten auf Polymerfolien, -lamellen, -filme -rohre, -schläuche, -behälter und dgl.

Erfnungsgemäss wird vorgeschlagen, polymere Werkstoffe, wie insbesondere Polymerfolien, -lamellen, -filme und dgl. mittels einer DC-Magnetronquelle durch Sputtern bzw. mittels Magnetronentladung oder mittels einer Mikrowellenentladung zum Erzeugen von funktionalen Schichten, wie beispielsweise dünnen Diffusionssperrsichten, zu beschichten.

Die Erfindung wird nun anschliessend beispielsweise und unter Bezug auf die beigefügten Figuren sowie die nachfolgenden Versuchsbeispiele näher erläutert.

Die beigefügte Figur 1 zeigt im Schnitt eine erfungsgemäss Plasmakammer, umfassend ein RF/DC-Magnetron sowie eine Mikrowellenquelle.

Eine Niederdruckplasmakammer 1 umfasst in den beiden sich gegenüberliegenden Plasmawandungen 3 und 9 je eine unterschiedliche Einrichtung für das Erzeugen unterschiedlicher Entladungsarten. So ist in der Oeffnung 5 der Wandung 3 eine Mikrowellenquelle 7 vorgesehen, um im Innern der Kammer 1 ein Mikrowellenplasma zu erzeugen. Auf der, der Wandung 3 gegenüberliegenden Seite in der Wandung 9 ist in der entsprechenden Oeffnung 11 ein RF/DC-Magnetron 13 vorgesehen, für das Erzeugen von Magnetronplasmen in der Kammer 1.

Für das Einführen von Reaktivgasen sind sowohl in der Kammerwandung als auch um das Mikrowellenfenster 5 herum Gaseinlassöffnungen 15 vorgesehen. Falls beispielsweise eine plasmapolymerisierte amorphe Kohlenwasserstoffsicht auf einem Substrat zu erzeugen ist, wie beispielsweise auf einer PET-

Flasche, wird durch mindestens eine der Gaseinlassöffnungen Prozessgas (zum Beispiel Acetylengas) in die Plasmakammer 1 eingeführt.

Am Boden der Plasmakammer 1 ist eine Öffnung 19 vorgesehen, welche zu einer Vakuumpumpe 21 führt, für das Erzeugen eines Vakuums im Innern der Plasmakammer, wie beispielsweise einem Plasma von ca.  $10^{-2}$  mbar. Die an der gegenüberliegenden Deckseite vorgesehene Öffnung kann mittels einer Abdeckung 17 verschlossen werden.

Um ein Substrat im Innern der Plasmakammer 1 anzuordnen ist eine schienenartige Unterlage 27 vorgesehen, auf welcher längsverschieblich die Substrathalterung 23 vorgesehen ist. Die Substrathalterung 23 weist vorteilhafterweise eine um eine Rotationsachse rotierbare Einrichtung 25 auf, auf welche um eine senkrechte Achse rotierbar das Oberflächen zu behandelnde Substrat 29 angeordnet werden kann. Um eine möglichst homogene und uniforme Oberflächenbehandlung bei einem nicht-homogenen Substrat zu ermöglichen, ist das Substrat vorteilhaft planen Substrat zu ermöglichen, ist das Substrat vorteilhaftweise um die Horizontalachse rotierbar in der Plasmakammer 1 angeordnet. In der dargestellten Figur ist das Substrat 29 stiftartig dargestellt, selbstverständlich kann es sich dabei um ein x-beliebiges Substrat, wie beispielsweise eine PET-Flasche, einen zu beschichtenden Waver handeln, der auf der Substrathalterung 23 bzw. 25 angeordnet werden kann.

Mittels der in der Figur dargestellten, erfindungsgemäßen Plasmakammer kann nun ein Substrat 29, angeordnet in der Plasmakammer 1, mittels den verschiedensten Entladungsarten beschichtet bzw. behandelt werden. Um beurteilen zu können, welche der gewählten Entladungsarten für das gewählte Substrat und die gewählte Schicht, wie beispielsweise eine plasmapolymerisierte Kohlenwasserstoffschicht, das optimale

- 10 -

Verfahren darstellt, kann dies anhand mehrerer Versuche an gleichen Substraten in ein- und derselben Plasmakammer festgestellt werden. Selbstverständlich sind auch Mehrfachbeschichtungen mit oder ohne Kombination der verschiedenen Entladungsarten möglich.

Eine typische Beschichtung von Verpackungsfolien oder PET-Flaschen ist beispielsweise bei den folgenden Prozessbedingungen möglich:

Druck:  $8 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-2}$  mbar  
Gase: Kohlenwasserstoffe (z.B. Acetylen) oder Gemische derselben mit Helium oder Argon,  
Energien: 400 Watt - 1000 Watt Gleichstrom/  
Hochfrequenz/Mikrowelle  
Vorlegespannung: 0 Watt - 40 Watt Hochfrequenz  
Substrate: Siliziumwaver, Kunststofffolien  
(z.B. PET, Polyetylen, Polypropylen)  
Temperatur: < 50°C auf Substrat

Unter den erwähnten Bedingungen sind mit vergleichbarem Erfolg in der Praxis brauchbare Ergebnisse erzielbar, wie dies mittels Analysen feststellbar ist.

Mittels der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Plasmakammer wurden optimale Prozessbedingungen für die Herstellung von dünnen und sehr dünnen Diffusionssperrschichten auf dünnen Polymerfolien eruiert. Dünne Polymerfolien wurden als Beispiele gewählt, vorstellbar ist aber die Beschichtung von allen denjenigen Materialien mittels einer erfindungsgemäss definierten Plasmakammer, bei welchen eine Diffusionssperrschicht die Gas-, Wasserdampf- oder Aromastoffdurchlässigkeit zum Schutze des verpackten Inhaltes (Polypropylen-, Polyethylen-, Polyethylenterephthalat-, Polyvinylchlorid-, Polystyrolfolien, etc.) sowie zum Schutze des Substrates (Migra-

- 11 -

tions- oder Korrosionsschutz sowie elektrische Isolation) herabsetzen soll. Insofern ist es auch denkbar, metallische und teilweise auch keramische oder glasartige (z.B. Sensoren, Sender, Implantate, etc.) sowie generell polymerartige Werkstoffe gemäss den für die Beschichtung von dünnen Polymerfolien eruierten, optimalen Prozessbedingungen zu beschichten.

In der nachfolgenden Tabelle und den beiden Fig. 2a und 2b sind ausgewählte Beschichtungen zusammengestellt bzw. dargestellt. Mit einer DC-Magnetron-Zerstäubungsquelle (DC) wurden in einer Argon(Ar)-Atmosphäre Kohlenstoffteilchen von einem Kohlenstofftarget auf eine  $12\mu$  dünne PET (Polyethylenterephthalat)-Folie gesputtert. Die ca. 20 nm dünne Schicht weist sehr gute Diffusionssperreigenschaften bezüglich Sauerstoff und Wasserdampf auf. Die Schicht hat nahezu keine inneren Spannungen, was bei der Plastikfolie durch eine Beobachtung der Krümmung leicht analysiert werden kann. Der Kohlenstoffgehalt ist etwa doppelt so hoch wie der Wasserstoffgehalt. Der Wasserstoff stammt aus dem restlichen Wassergehalt in der Plasmaatmosphäre. Mit gezielten Experimenten wird die Korrelation der Permeationseigenschaften und des Wasserstoffgehaltes dieser Beschichtungen analysiert werden.

Generell kann ausgesagt werden, dass die mit dem DC-Magnetron-Argon gesputterten Schichten qualitativ hochwertige Kohlenwasserstoffsichten sind und sich besonders eignen für Anwendungen, bei denen möglichst plane Flächen mit einer sehr dünnen Schicht von ca. 20 nm beschichtet werden müssen. Die niedrige Depositionsraten beschränkt diese Methode auf starre, quasi starre Substrate oder auf Verpackungen für Produkte mit höherer Wertschöpfung, z.B. Medikamente, Kosmetik, Tabak, Medizinaltechnik. Der Vorteil dieser Schichten liegt darin, dass sie aus definierten, einfachen Kohlenstoffteilchen auf-

- 12 -

gebaut werden, und ein kleines Risiko für unerwünschte Wechselwirkungen mit dem Substrat sowie dem kontaktierenden Medium (Migration von organischen Verbindungen) besteht. Die Erzeugung von sehr dünnen Schichtdicken und gleichzeitig Erzielung eines hohen Durchlässigkeitssperreffektes ergibt sich aus den beiden beigefügten Figuren 2a und 2b, wobei Figur 2b auszugsweise denjenigen Bereich aus Figur 2a darstellt, welcher eine O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von 0 - 10 [cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*24hrs\*bar)] umfasst.

Bei der Verwendung von einem optimierten Gemisch aus Azethylen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) - und Helium (He) - Gas wurde mit der DC-Magnetronentladung ebenfalls eine gute plasmapolymerisierte Diffusionssperrschicht entwickelt. Die Permeationseigenschaften sind vergleichbar mit der oben beschriebenen Beschichtung, zudem ist die Abscheiderate ca. 20 mal höher. Wird die geerdete Substrathalterung mit einem Hochfrequenz-Bias von 9 Watt und -93 bis -120 Volt versorgt, resultiert eine noch höhere Abscheiderate mit einer positiven Wirkung auf die Schichteigenschaften. Bei der mit Ar-C-gesputterten Schicht wirkt sich das negative Potential negativ auf die Permeationseigenschaften aus (Vergleich Proben-Nr. 1,2 und 6,7). Beim Azethylen/-Helium-Gas-Gemisch wurde die Beschichtungsdauer variiert, um dünnerne Schichten zu erhalten (Proben-Nr. 4,5,6).

Der Vergleich zwischen einem entsprechenden Azethylen/Helium- und einem Azethylen/Argon-Gemisch erfolgt über die Beschichtungen 3,6 und 7. Die Beschichtungsrate ist beim Azethylen/-Helium-Gemisch doppelt so hoch wie beim Azethylen/Argon-Gemisch. Zudem ist bei vergleichbaren Bedingungen die Sauerstoff-Durchlässigkeit bei der mit dem Azethylen/Argon-Gemisch hergestellten Schicht markant schlechter als beim Gemisch mit dem Edelgas Helium. Weder die Beschichtungsdauer bzw. die

Schichtdicke, noch die Wahl des Bias hat eine so deutliche Verschlechterung der Permeationseigenschaft zur Folge.

Wie aus Figur 2a ersichtlich ist, liegen die Beschichtungen der DC-Magnetronentladung mit dem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-He-Gemisch zwar im Bereich der höheren Schichtdicke (höhere Beschichtungsrate), sind aber den oben beschriebenen Ar-C-gesputterten Schichten bezüglich Diffusionssperrwirkung ebenbürtig. (Der positive Einfluss des negativen Bias ist ebenfalls deutlich ersichtlich).

Bei diesen Versuchsbedingungen ist in demselben Reaktor ein Vergleich mit der höher ionisierenden und dissoziierenden Mikrowellen-Entladung (MW) angezeigt. Bei identischen Gasbedingungen (Gasfluss, Gasdruck) ist die Diffusionssperrwirkung bei der mit der MW-Entladung erzeugte Schicht signifikant besser als die mit Hilfe des DC-Magnetrons erzeugte Schicht (Proben 8 und 14). Die Schicht ist bei gleicher Beschichtungszeit ca. 3,7 mal dicker, was positiv mit einer deutlich höheren Abscheiderate zu werten ist. Zudem wird erwartet, dass sich die Herabsetzung der Schichtdicke nicht nur negativ auf die Permeations-Eigenschaften auswirkt, weil die Flexibilität einer dünnen Schicht höher sein sollte.

Für die mit der Mikrowellenentladung hergestellten plasmapolymerisierten C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ar-Schichten hängt die Diffusionssperrwirkung stark von der ins Plasma eingebrachten Leistung und der damit verbundenen dissoziativen und ionisierenden Wirkung auf das gewählte Gasgemisch ab. Der signifikant höhere Wassergehalt und die hohe Dichte dieser plasmapolymerisierten Schicht (Nr. 14) schlagen sich in der hervorragenden Diffusionssperrwirkung dieser Schicht nieder.

Erste Flexibilitätsstudien zeigen, dass die plasmapolymerisierte C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-He-Schicht (DC-Magnetron) und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ar-Schicht (Mikrowellenentladung) signifikant dehnbarer als die Ar-C-Schicht (DC-Magnetron-C-Ar) oder der Referenzfolie R1 (SiO<sub>x</sub> auf PET sind).

DC-Magnetron-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-He sowie Mikrowellenentladung-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Ar-Beschichtungsverfahren eignen sich deshalb zur Beschichtung von flexiblen, grossflächigen Substraten, wie beispielsweise Polymerfolien, Lebensmittelverpackungen, Textilien und dgl. Hinzu kommt, dass die Depositionsrate mindestens 20x höher ist als beim DC-Magnetron-C-Ar-Beschichtungsverfahren. Die Magnetronentladung (direktive Entladung und gut hoch skalierbar) ist zur Beschichtung von grossflächigen, planen Substraten (Folien welche abgerollt werden) angezeigt, währenddem die Mikrowellenentladung (globale Entladung) bei der Beschichtung von dreidimensionalen Behältern (Rohre, Flaschen, Behälter, etc.) vorzuziehen ist. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass sowohl bei Magnetronentladung wie auch bei Mikrowellenentladung die plasmapolymerisierte Kohlenwasserstoffschicht nicht nur mittels des beispielsweise ausgewählten Azethylen gases erreicht werden kann, sondern ebenfalls andere Kohlenwasserstoffgasarten oder Gemische davon verwendet werden können, wie insbesondere auch Kohlenwasserstoffmonomere, wie sie in der Polymerherstellung Verwendung finden. Derselbe Hinweis gilt auch für die verwendeten Edelgase Helium und Argon, wo grundsätzlich auch andere Edelgase verwendet werden können.

In den vorab beschriebenen Versuchsbeispielen geht es nicht primär darum, das oder die ausgewählten Gasgemische, wie beispielsweise Azethylen/Helium oder Azethylen/Argon als prozessoptimale Gasgemische darzustellen, sondern vielmehr soll mit den vorab beschriebenen Beispielen dargelegt werden,

dass es möglich und vorteilhaft ist, funktionale Schichten, insbesondere auf Polymerfolien abzulagern, welche einerseits ausreichende Diffusionssperreigenschaften aufweisen und andererseits auch gute mechanische Eigenschaften aufweisen, so dass beispielsweise die Flexibilität, die Reissfestigkeit, Verschweißbarkeit, etc. der beschichteten Folie nicht negativ beeinflusst werden. Selbstverständlich sind auch andere als die gewählten Gasgemische geeignet für das Herstellen von plasmapolymerisierten Kohlenwasserstoffsichten auf irgendwelchen Substraten, welche hochvakuumtauglich sind, wie insbesondere auf dünnen Polymerfolien. Obwohl die Beschichtungen kontinuierlich bzw. mit gepulster Entladung erzeugt worden sind, können die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Entladungsverfahren selbstverständlich auch gepulst bzw. diskontinuierlich betrieben werden.

Bei der eingangs beschriebenen und in der Figur dargestellten Anordnung handelt es sich selbstverständlich nur um ein Beispiel und es ist natürlich möglich, mit Hilfe anderer Einrichtungen, wie beispielsweise einer Elektronenstrahlkanone/-Ionenstrahlkanone oder eines Tiegelverdampfers andere Oberflächenbehandlungsarten in ein- und derselben Plasmakammer für die Beurteilung der Prozessführung durchzuführen. Auch geht es nicht zwingend um die Beurteilung von dünnen funktionalen Schichten, sondern es ist durchaus auch möglich funktionale Oberflächenbehandlungen, wie Modifizierung (Ätzen, Reinigen, Benetzbarkeit, Adhäsion, etc.), wie auch Beschichtung (dünne Filme) von Substraten mittels unterschiedlichen Prozessführungen zu beurteilen. Wesentlich ist, dass die verschiedenen Einrichtungen getrennt voneinander, ansteuerbar und betreibbar sind und/oder gegebenenfalls gleichzeitig.

**Patentansprüche:**

1. Vorrichtung zum Durchführen von Plasmaprozessen, gekennzeichnet durch Einrichtungen für die Durchführung mindestens zweier unterschiedlicher Plasmaprozessarten für die Oberflächenbehandlung eines Substrates.
2. Niederdruckplasmakammer, gekennzeichnet durch mindestens zwei Prozesseinrichtungen, ausgewählt aus einer(-m)
  - gepulsten oder kontinuierlichen Mikrowellenentladung,
  - gepulsten oder kontinuierlichen Gleichstromentladung,
  - gepulsten oder kontinuierlichen Hochfrequenz- oder Tieffrequenzentladung,
  - Gleichstrom- und/oder Hochfrequenzmagnetronzerstäubung,
  - Elektronenstrahlkanone/Ionenstrahlkanone,
  - Tiegelverdampfer,
  - Lichtbogenverdampfer,
  - Funkenerzeuger,
  - Laserablation.
3. Niederdruckplasmakammer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die verschiedenen Einrichtungen voneinander unabhängig getrennt und/oder gleichzeitig ansteuerbar und betreibbar sind.
4. Kammer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtungen in der Kammer in bzw. an sich gegenüberliegenden Wandungen angeordnet sind, wobei in bzw. an einer Wandung eine Mikrowellenquelle angeordnet ist und in bzw. an der gegenüberliegenden Wandung ein Hochfrequenz- und/oder Gleichstrommagnetron.
5. Kammer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtungen horizontal und

in bezug auf eine mittige Symmetrieebene der Kammer zueinander ausgerichtet angeordnet sind.

6. Kammer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Einrichtungen eine Substrathalterung vorgesehen ist, welche in Richtung zu den Einrichtungen hin verschieblich angeordnet ist.

7. Kammer, insbesondere nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrathalterung senkrecht stehend zwischen den Einrichtungen angeordnet ist.

8. Kammer, insbesondere nach einem der Ansprüche 2 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellenquelle zu einer ECR-Quelle ausgebaut werden kann.

9. Kammer, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass an mindestens einer Einrichtung und/oder an der Kammer Mittel zum Erzeugen eines Magnetfeldes vorgesehen sind, wie beispielsweise Permanentmagnete.

10. Anlage zum Durchführen einer Plasmapolymerisation mit einer Kammer nach einem der Ansprüche 1 - 9.

11. Verfahren für das Beurteilen der optimalen Prozesswahl bei einem Niederdruckplasmaprozess, dadurch gekennzeichnet, dass eine Oberflächenbehandlung an einem Substrat in einer Kammer nach einem der Ansprüche 1 - 9 bei unterschiedlichen Prozessarten und/oder Bedingungen erfolgt und die so erzeugte bzw. behandelte Oberfläche anschliessend beurteilt wird.

12. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 11, für die Beurteilung der optimalen Prozesswahl bei einer Plasmapolymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass identische zu beschichteten-

de Substrate in einer Kammer nach einem der Ansprüche 1 - 9 sowohl mit Mikrowellenentladung als auch mit Gleichstrom, Hochfrequenzentladung, Tieffrequenzentladung und/oder Gleichstrom und Hochfrequenzmagnetronzerstäubung beschichtet werden, um anschliessend die an den Substraten erzeugten Beschichtungen qualitativ zu vergleichen.

13. Verfahren zum Beschichten von hochvakuumtauglichen Substraten für die Herstellung von sehr dünnen, funktionalen Schichten, wie beispielsweise sehr dünnen Diffusionssperrschichten, Migrations- oder Korrosionsschutzschichten und dgl., dadurch gekennzeichnet, dass mittels einer DC-Magnetronzerstäubungsquelle in einer Edelgasatmosphäre Kohlenstoffteilchen von einem Kohlenstofftarget auf das Substrat, wie beispielsweise ein Metall, ein Keramik- oder Glassubstrat oder einen polymeren Werkstoff gesputtert werden.

14. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das hochvakuumtaugliche Substrat ein starrer oder quasi starrer Werkstoff ist.

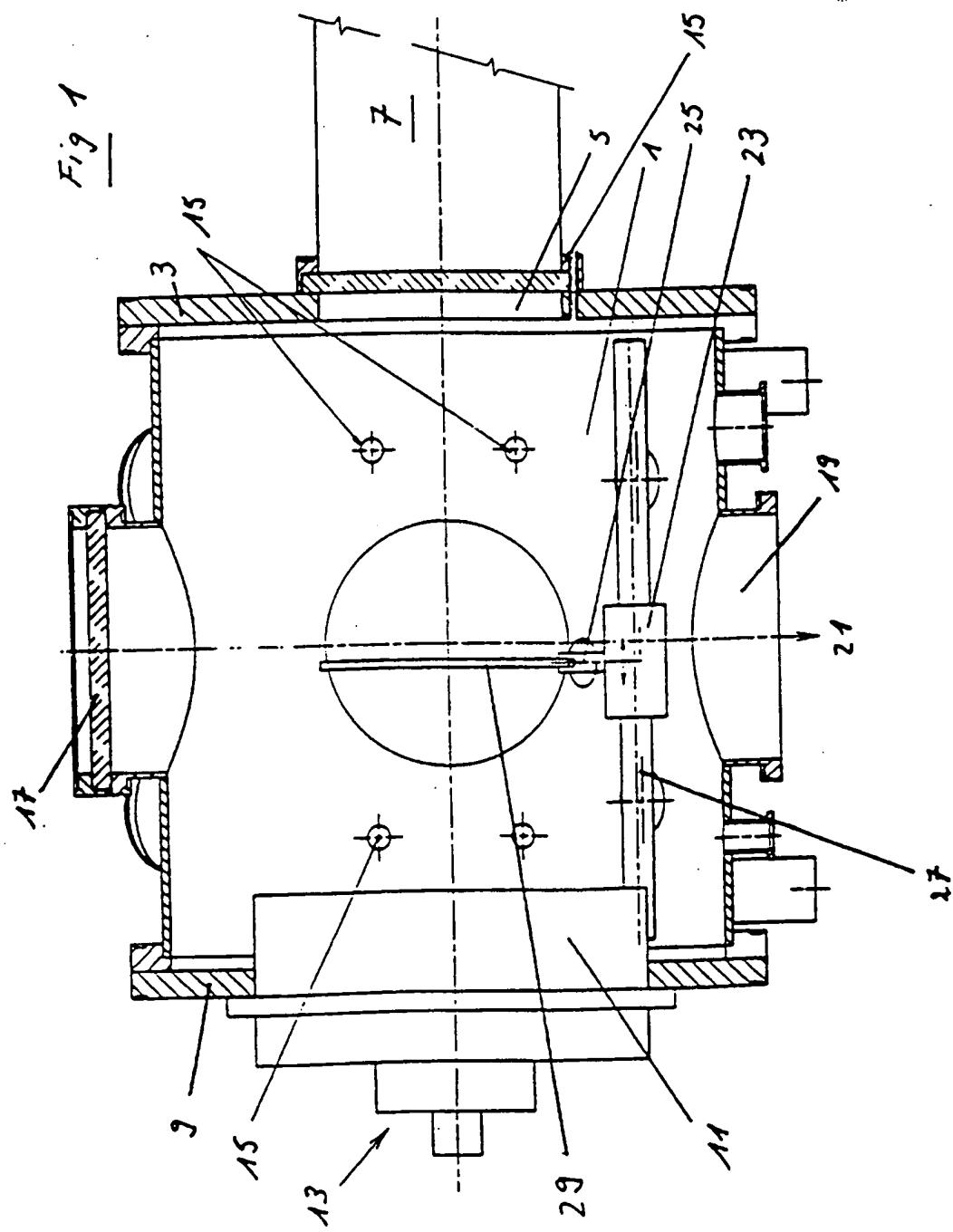
15. Verfahren zum Beschichten von flexiblen oder quasi flexiblen Substraten, wie insbesondere Polymerfolien, -lamellen, -filme, -behälter, -rohre, -schläuche und dgl. für die Herstellung von funktionalen Schichten, wie beispielsweise dünnen Diffusionssperrschichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mittels einer DC-Magnetronentladung mit einem Kohlenwasserstoff-Edelgasgemisch oder mittels einer Mikrowellenentladung eines Kohlenwasserstoff-Edelgasgemisches auf dem flexiblen oder quasi flexiblen Substrat zur Erzeugung der plasmapolymerisierten Kohlenwasserstoffsenschicht erfolgt.

16. Verfahren zum Beschichten von Polymerfolien, -lamellen, -filme, und dgl., insbesondere nach Anspruch 15, dadurch ge-

kennzeichnet, dass die plasmapolymerisierte Kohlenwasserstoffschicht mittels DC-Magnetronentladung und einem Gemisch aus einem oder mehrerer Kohlenwasserstoffgase und einem oder mehrerer Edelgase erzeugt wird.

17. Verfahren zum Beschichten von Rohren, Flaschen, Schläuchen, Behältern und dgl., insbesondere nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die plasmapolymerisierte Kohlenwasserstoffschicht mittels einer Mikrowellenentladung durch Verwendung eines Gemisches, bestehend aus einem oder mehrerer Kohlenwasserstoffgase und einem oder mehrerer Edelgase erzeugt wird.

1/4



2 / 4

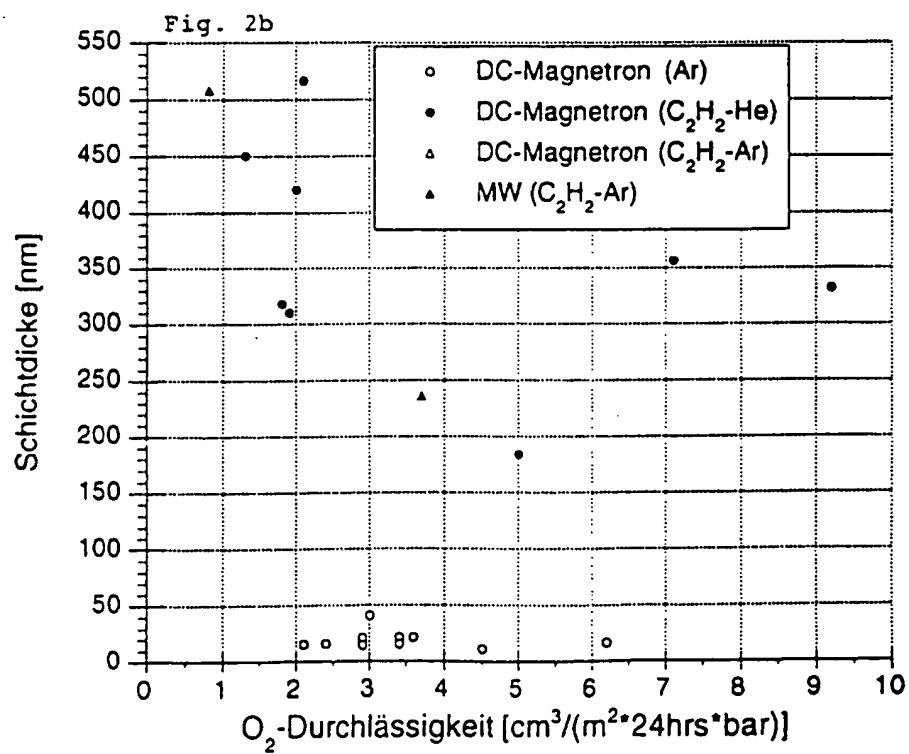
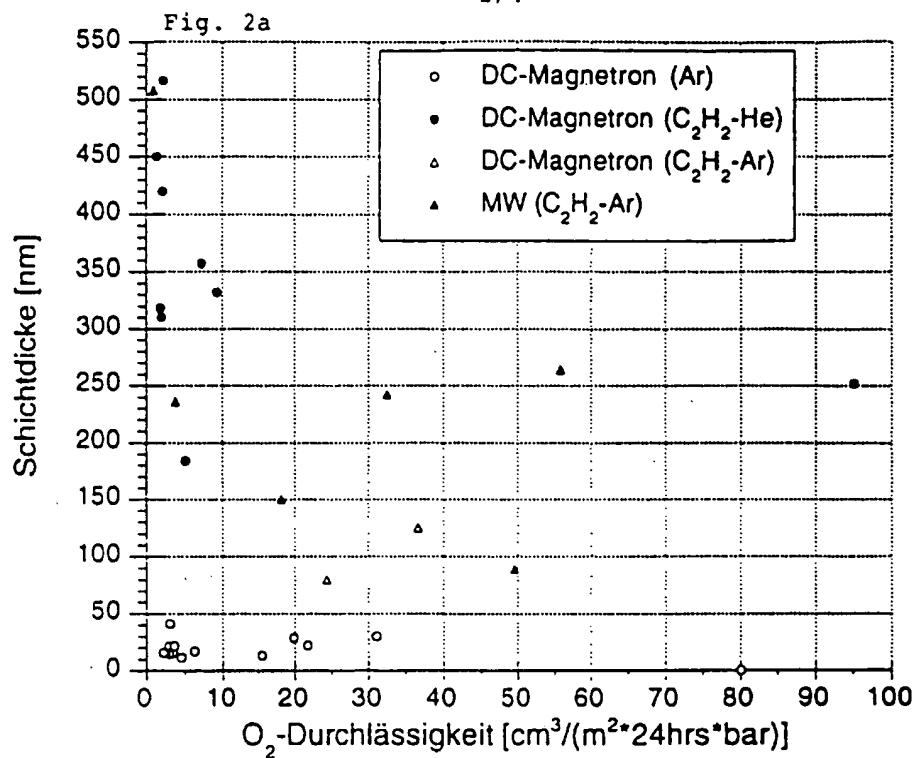


Tabelle 1

Probe	Nr.	Leistung <sup>a</sup>	Bias [W/V]	Gas	Gasfluss <sup>b</sup>	Druck <sup>c</sup>	Distanz <sup>d</sup>	Zeit <sup>e</sup>	OXTR <sup>f</sup>	WVTR <sup>g</sup>	Dickel <sup>h</sup>	Dickel <sup>i</sup>	C <sub>i</sub> :C <sub>H</sub> <sup>j</sup>	Tr.m		
11.20d	1	100 DC	Erde	Argon	0.06	3.6·10 <sup>-3</sup>	100	15	5	2.9	1.1	19	0.2·10 <sup>18</sup>	0.5	73	
01.11a	2	100 DC	9.0/-120	Argon	0.06	3.6·10 <sup>-3</sup>	100	10	5	19.8		19				
11.22b	3	100 DC	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /He	0.48/0.12	9.3·10 <sup>-3</sup>	100	15	5	7.1		357				
01.11c	4	100 DC	9.0/-118	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /He	0.48/0.12	9.3·10 <sup>-3</sup>	100	15	5	1.3		450				
02.02a	5	100 DC	9.0/-93	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /He	0.48/0.12	9.3·10 <sup>-3</sup>	100	10	5	1.9		310				
02.02b	6	100 DC	9.0/-96	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /He	0.48/0.12	9.3·10 <sup>-3</sup>	100	6	5	5.0		184	1.14·10 <sup>18</sup>	0.6	77	
02.14d	7	100 DC	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	0.48/0.12	9.3·10 <sup>-3</sup>	100	6	5	21.2		80	0.51·10 <sup>18</sup>	0.5	86	
02.14a	8	100 DC	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	0.96/0.24	9.3·10 <sup>-3</sup>	100	6	5	28.2		140	0.57·10 <sup>18</sup>	0.50	88	
02.05a	9	64 MW	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	0.60/0.60	4.5·10 <sup>-2</sup>	200	10	5	55.9		264				
02.05b	10	36 MW	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	0.30/0.90	4.2·10 <sup>-2</sup>	200	5	5	49.0		89	0.46·10 <sup>18</sup>	0.55	90	
02.08a	11	62 MW	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	0.30/0.90	9.3·10 <sup>-3</sup>	200	6	5	32.5		243				
02.09a	12	61 MW	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	0.30/0.90	9.3·10 <sup>-3</sup>	200	6	5	3.7		246	1.17·10 <sup>18</sup>	0.50	72	
02.09b	13	62 MW	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	0.24/0.96	9.3·10 <sup>-3</sup>	200	6	5	18.1		160				
02.09c	14	101 MW	Erde	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Ar	0.96/0.24	9.3·10 <sup>-3</sup>	200	6	5	0.8		508	3.42·10 <sup>18</sup>	0.75	47	
Referenz	R1		unbehan.							123.9	19.5			100		
Referenz	R2		SiO <sub>x</sub>							2.7	0.5	ca.100			93	

**Legende:** ( zu Tabelle 1 )

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| a: Leistung [W]               | g: Sauerstoff-Durchlässigkeit [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> .24hrs.bar)]  |
| b: Gasfluss [sccm]            | h: Wasserdampf-Durchlässigkeit [g/(m <sup>2</sup> .24hrs)]  |
| c: Druck [mbar]               | i: Schichtdicke [nm]  |
| d: Distanz von Plasmaquelle   | j: Dichte [Moleküle/cm <sup>2</sup> ]   |
| e: Beschichtungszeit [min.]   | k: Verhältnis des Gehalts Kohlenstoff : Wasserstoff = 1 : x   |
| f: Nachbehandlungszeit [min.] | m: Transparenz: Transmission über den $\lambda$ -Bereich 400-700 nm, beschichtete Folie/unbeschichtete Folie R1 [%] |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/CH 96/00094

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C23C16/50 C23C14/22 C23C16/44 C23C14/50 B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C23C B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 474 (C-0890), 3 December 1991 & JP,A,03 202467 (DENKI KOGYO CO LTD), 4 September 1991, see abstract ---	1-3,5,10
Y	EP,A,0 619 380 (CE TE V CENTRO TECNOLOGIE DEL) 12 October 1994 see the whole document ---	4,6,8,9
X	EP,A,0 619 380 (CE TE V CENTRO TECNOLOGIE DEL) 12 October 1994 see the whole document ---	1-3
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 377 (C-0748), 15 August 1990 & JP,A,02 138464 (MEIDENSHA CORP), 28 May 1990, see abstract ---	4,8,9
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

'&' document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

21 June 1996

Date of mailing of the international search report

02.07.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhult, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/CH 96/00094

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-146660 XP002006300 & JP,A,05 081 659 (TDK CORP) , 2 April 1993 see abstract ---	13,14
Y	EP,A,0 158 133 (IBM) 16 October 1985 see page 11, line 9 - line 21; claim 1 ---	6
X	DE,A,35 21 318 (LEYBOLD HERAEUS GMBH & CO KG) 18 December 1986 see page 11, line 19 - page 12, line 18 see page 17, line 20 - page 18, line 21 ---	15,16
X	DE,A,43 16 349 (VER ZUR FOERDERUNG DES INST FU) 17 November 1994 see column 3, line 15 - line 47 ---	15,17
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 401 (C-1231), 27 July 1994 & JP,A,06 116724 (NISSIN ELECTRIC CO LTD), 26 April 1994, see abstract ---	4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 103 (E-244), 15 May 1984 & JP,A,59 018685 (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 31 January 1984, see abstract -----	11,12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/CH 96/00094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0619380	12-10-94	US-A-	5466296	14-11-95
EP-A-0158133	16-10-85	US-A- JP-C- JP-B- JP-A-	4583488 1647124 3010710 60200964	22-04-86 13-03-92 14-02-91 11-10-85
DE-A-3521318	18-12-86	WO-A- EP-A,B JP-T- US-A-	8607391 0228394 62503107 4863756	18-12-86 15-07-87 10-12-87 05-09-89
DE-A-4316349	17-11-94	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/CH 96/00094

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>					
IPK 6 C23C16/50 C23C14/22 C23C16/44 C23C14/50 B05D7/24					
<b>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</b>					
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>					
Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 6 C23C B05D					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 474 (C-0890), 3. Dezember 1991 & JP,A,03 202467 (DENKI KOGYO CO LTD), 4. September 1991, siehe Zusammenfassung ---				1-3,5,10
Y	EP,A,0 619 380 (CE TE V CENTRO TECNOLOGIE DEL) 12. Oktober 1994 siehe das ganze Dokument ---				4,6,8,9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 377 (C-0748), 15. August 1990 & JP,A,02 138464 (MEIDENSHA CORP), 28. Mai 1990, siehe Zusammenfassung ---				1-3
Y					4,8,9
					-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen			<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber auch als besonderer bedeutsam anzusehen ist</p> <p>'E' Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgeführt)</p> <p>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>					
<p>T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>'&amp;' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>					
2	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
	21.Juni 1996		02.07.96		
Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+ 31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Ekhult, H		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/CH 96/00094

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-146660 XP002006300 & JP,A,05 081 659 (TDK CORP) , 2.April 1993 siehe Zusammenfassung ---	13,14
Y	EP,A,0 158 133 (IBM) 16.Oktober 1985 siehe Seite 11, Zeile 9 - Zeile 21; Anspruch 1 ---	6
X	DE,A,35 21 318 (LEYBOLD HERAEUS GMBH & CO KG) 18.Dezember 1986 siehe Seite 11, Zeile 19 - Seite 12, Zeile 18 siehe Seite 17, Zeile 20 - Seite 18, Zeile 21 ---	15,16
X	DE,A,43 16 349 (VER ZUR FOERDERUNG DES INST FU) 17.November 1994 siehe Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 47 ---	15,17
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 401 (C-1231), 27.Juli 1994 & JP,A,06 116724 (NISSIN ELECTRIC CO LTD), 26.April 1994, siehe Zusammenfassung ---	4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 103 (E-244), 15.Mai 1984 & JP,A,59 018685 (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 31.Januar 1984, siehe Zusammenfassung -----	11,12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH 96/00094

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0619380	12-10-94	US-A-	5466296	14-11-95
EP-A-0158133	16-10-85	US-A- JP-C- JP-B- JP-A-	4583488 1647124 3010710 60200964	22-04-86 13-03-92 14-02-91 11-10-85
DE-A-3521318	18-12-86	WO-A- EP-A,B JP-T- US-A-	8607391 0228394 62503107 4863756	18-12-86 15-07-87 10-12-87 05-09-89
DE-A-4316349	17-11-94	KEINE		